

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 juillet 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/063641 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C03C 1/02,  
1/00, C03B 9/14, H01K 1/28, C03C 1/10

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/003386

(22) Date de dépôt international :  
24 décembre 2004 (24.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0315423 24 décembre 2003 (24.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : VER-  
MONT [FR/FR]; RN 19, F-10270 Montieramey (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LEFEVRE,  
Christian [FR/FR]; 5, rue de la Grande Côte, F-10220  
Piney (FR). LEPESQUEUX, François [FR/FR]; 1, Villa  
Courtalon, F-10000 Troyes (FR).

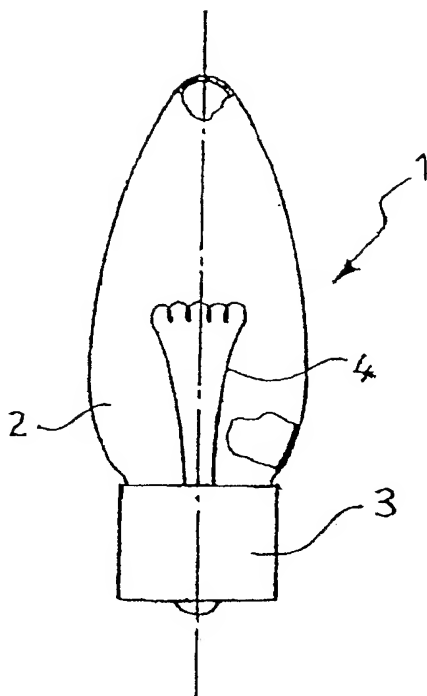
(74) Mandataire : BENECH, Frédéric; 146-150, avenue des  
Champs-Élysées, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: MIXTURE FOR THE PRODUCTION OF AN AMBER GLASS, AMBER GLASS, METHOD FOR THE PRODUCTION OF TUBES AND BLANKS OF TINTED BULBS, AND TINTED BULBS OBTAINED WITH SAID GLASS

(54) Titre : MELANGE POUR FABRICATION D'UN VERRE AMBRE, VERRE AMBRE, PROCÉDE DE FABRICATION DE TUBES ET D'EBAUCHES D'AMPOULE TEINTEE, ET AMPOULES TEINTEES OBTENUES AVEC UN TEL VERRE



(57) Abstract: The invention relates to a mixture for the production of a vat-dyed amber glass; an amber glass formed from the vitrifiable mixture, based on a silico-sodo-calcic composition; and a method for the production of tubes and blanks (2) for bulbs (1) using said glass. The mixture contains 100 % by weight of the following ingredients: 0.01 % - 1 % by weight molybdenum bisulphur and 0.01 % - 7 % strontium sulphur by weight. The glass thus obtained is devoid of harmful products such as cadmium and no additional heat treatment is required in order to obtain the desired colour thereof.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un mélange pour fabrication d'un verre ambré teinté dans la masse, un verre ambré, formé à partir dudit mélange vitrifiable à base d'une composition silico-sodo-calcique et un procédé de fabrication de tubes et d'ébauches 2, pour ampoules 1, à partir d'un tel verre. Le mélange comprend pour 100% en poids de mélange, de 0,01% à 1% en poids de bisulfure de Molybdène et de 0,01% à 7% en poids de sulfure de Strontium. Le verre ainsi obtenu est dénué de produits nocifs comme le Cadmium et son obtention ne nécessite pas de traitement thermique complémentaire pour obtenir la couleur recherchée.

WO 2005/063641 A1



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

MELANGE POUR FABRICATION D'UN VERRE AMBRE, VERRE  
AMBRE, PROCEDE DE FABRICATION DE TUBES ET D'EBAUCHES  
D'AMPOULE TEINTEE, ET AMPOULES TEINTEES OBTENUES AVEC  
UN TEL VERRE

5

La présente invention concerne un mélange  
vitrifiable à base d'une composition silico-sodo-  
calcique pour obtention d'un verre ambré teinté dans  
10 la masse.

Elle concerne également un tel verre, ainsi qu'un  
procédé de fabrication d'une ébauche et/ou d'un tube  
en verre ambré, et un produit tel que ledit tube ou  
une ampoule obtenu avec ladite ébauche.

15 Par couleur ambrée il faut entendre des couleurs  
qui vont du jaune à l'orange telles que définies par  
les normes internationales et notamment dans le  
référentiel de la commission internationale de  
l'éclairage connu sous la dénomination CIE1931.

20 La commission internationale de l'éclairage a en  
effet défini un standard de couleur pour la lumière  
utilisable sur les véhicules à travers la norme SAE  
J578 dont les limites pour l'ambre sont les suivantes  
:

25 Limite vers le rouge  $y = 0,390$   
Limite vers le blanc  $y = 0,79 - 0,67x$   
Limite vers le vert  $y = x - 0,12$

Ceci peut être traduit par un premier quadrilatère  
élargi dont la représentation graphique se trouve sur  
30 le diagramme montrant l'espace colorimétrique  
normalisé et qui est donné sur la figure 2  
accompagnant la présente description.

La standardisation européenne CEE a quant à elle déterminé la réglementation (ECE37) et fixé les limites du champ de tolérance colorimétrique réduit concernant les ampoules clignotantes utilisées en circulation routière comme suit :

Limite vers le jaune  $y \leq 0,429$

Limite vers le rouge  $y \leq 0,398$

Limite vers le blanc  $z \leq 0,007$

Ici encore, ces limites peuvent être représentées par un second quadrilatère, inclus dans le premier (cf figure 2).

Traditionnellement ces couleurs sont obtenues dans les verres de base sodo-calciqque par l'addition de cadmium et de sélénium sous forme CdS-Se-CdS, 3CdSe.

Ainsi la société française VERMONT, présente dans la fabrication de verre industriel depuis 1918 et dont l'activité principale s'exerce dans le domaine du soufflage de verre teinté dans la masse pour éclairage domestique et automobile, a-t-elle pu développer et commercialiser du verre ambré sur la base d'une telle technologie dès la fin des années 1980, notamment pour la fabrication de lampes destinées à la signalisation.

Mais la production de ce type d'ampoules, comme celle de tubes en verre à base sodo-calciqque présentant une coloration grâce à l'ajout de cadmium/sélénium, a été remise en cause à partir de 1994 par l'apparition d'un procédé de fabrication d'ampoules laquées orangées dont le coût s'est révélé inférieur à celui des ampoules teintées dans la masse, ainsi que par une directive européenne (n° 91/338/CEE du 18/06/1991) incitant à restreindre

l'usage de certains métaux lourds dont le cadmium fait parti.

L'opération de laquage consiste à revêtir une ampoule en verre clair d'un vernis ou d'une laque à  
5 base de pigments organiques pour lui donner la teinte ambrée.

Ce procédé, qui n'a d'ailleurs jamais convaincu ni été mis en œuvre par la société VERMONT comporte cependant des inconvénients.

10 En effet il est maintenant établi après plusieurs années d'étude et d'utilisation que la qualité et la durabilité du revêtement se dégrade dans le temps.

Avec son vieillissement la teinte s'éclaircit nettement, les chocs thermiques répétés finissant  
15 également par décoller le revêtement par plaque ou par le craqueler.

En considération de sa notoriété et de son antériorité dans le domaine du teintage dans la masse pour obtenir une gamme jaune/orangée la société  
20 VERMONT a alors développé la présente invention.

Celle-ci vise à pallier les inconvénients précisés ci-dessus et propose un mélange vitrifiable pour obtention d'un verre ambré, un tel verre ainsi qu'un  
procédé de fabrication de tubes et/ou d'ébauches en  
25 verre ambré et un tube ou une ampoule ainsi teints répondant mieux que ceux antérieurement connus aux exigences de la pratique, notamment en ce qu'elle propose un verre dénué de matériaux toxiques assujettis à réglementations et/ou dangereux pour  
30 l'environnement tel que le plomb, le cadmium, le sélénium, ou le chrome, en ce que le verre obtenu présente une couleur réalisée directement sans opération intermédiaire ou supplémentaire de remontée

5 durable en température (par durable il faut entendre plus de quelques minutes, par exemple trente minutes ou une heure), en ce que ladite couleur s'inscrit dans le cadre des normes internationales de la signalisation en vigueur, est stable dans le temps et invariable (ne nécessitant aucun traitement pour la coloration après mise en forme) et n'est pas sensible aux chocs thermiques, et en ce que elle permet une cadence de fabrication importante (par exemple dans 10 le cas de fabrication d'ébauches, de l'ordre de 90 ébauches à la minute) pour un coût amélioré.

15 Dans ce but la présente invention propose notamment un mélange vitrifiable à base d'une composition silico-sodo-calciqque pour obtention d'un verre ambré teinté dans la masse, caractérisé en ce que ledit mélange comprend pour 100% en poids de mélange, de 0,01% à 1% en poids de bisulfure de Molybdène et de 0,01% à 7% en poids de sulfure de Strontium.

20 Dans des modes de réalisation avantageux on a de plus recours à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- le % de sulfure de Strontium est inférieur ou égal à 4% du poids du mélange;
- 25 - le % de bisulfure de Molybdène est inférieur ou égal à 0,3% du poids du mélange;
- le taux de fer du mélange est inférieur à 0,04% ;
- le mélange est dénué de Soufre ;

30 Par dénué de Soufre, il faut entendre un % en poids de Soufre inférieur à 0,01% ou encore inférieur à 0,005% ;

- le mélange comporte jusqu'à 0,2% d'aluminium en poudre.

L'invention propose également un verre ambré teinté dans la masse obtenu à partir du mélange ci-dessus comprenant pour 100% en poids de verre fondu

SiO<sub>2</sub> : entre 65 et 72% (Pourcentages en masse pondérale)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : entre 0,5 et 3%

Na<sub>2</sub>O : entre 5 et 15%

10 K<sub>2</sub>O : entre 5 et 15%

LiO<sub>2</sub> : entre 0.2 et 2%

CaO : entre 1 et 5%

BaO : entre 0,5 et 4%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : entre 0,5 et 3%

15 MoO<sub>3</sub> : entre 0,05 et 0,5%

SO<sub>3</sub> : entre 0,1 et 0,7%

SrO : entre 2 et 7%

le MoO<sub>3</sub> et le SO<sub>3</sub> étant obtenus à partir du bisulfure de Molybdène MoS<sub>2</sub> et du sulfure de Strontium SrS tels que le rapport MoS<sub>2</sub>/SrS dans le mélange soit compris entre 0,015 et 0,04. Avantageusement le rapport est compris entre 0,015 et 0,025.

Encore plus avantageusement le mélange est dénué de Soufre.

25 L'invention propose également un procédé d'obtention du verre ambré tel que décrit ci-avant.

Elle propose aussi un procédé de fabrication d'un tube ou d'une ébauche en verre ambré à partir d'un mélange à base d'une composition silico-sodo-calcique, caractérisé en ce que on réalise le mélange en additionnant à la composition comprenant entre 65 et 72% de SiO<sub>2</sub> et entre 5 et 15% de Na<sub>2</sub>O, pour 100% en poids de mélange, de 0,01% à 1% en poids de

bisulfure de Molybdène, et de 0,01% à 7% en poids de sulfure de Strontium, puis on élabore le verre à partir dudit mélange dans un four de façon connue en elle même, et on forme directement le tube ou  
5 l'ébauche dans sa couleur définitive sans traitement thermique complémentaire autre que le refroidissement contrôlé pour éliminer les contraintes thermiques.

Classiquement ce refroidissement consiste à refroidir lentement (de l'ordre de 20 minutes) les  
10 ébauches de verre formées d'environ 550°C jusqu'à la température ambiante. Le refroidissement s'effectue en général dans un tunnel de relâchement des tensions internes.

On notera que dans l'art antérieur, il est  
15 systématiquement prévu un traitement thermique d'au moins une heure, nécessaire pour développer la teinte du verre de façon correcte par exemple autour de 500°C.

Tel n'est pas le cas avec la présente invention,  
20 la composition du mélange permettant de s'en affranchir, de façon surprenante et inattendue.

Avantageusement le verre du tube ou de l'ébauche est maintenu à la température de sortie de fabrication (entre 500 et 550°C) durant quelques  
25 minutes, par exemple un temps inférieur à cinq minutes, et plus particulièrement de une à deux minutes avant refroidissement.

Avec le procédé selon l'invention et le dispositif qui le met en œuvre on peut ainsi traiter de l'ordre  
30 de 50 m du tube ou de 70 à 100 ébauches (obtenues par soufflage de goutte de verre) à la minute.



Avantageusement le procédé est caractérisé en ce que le pourcentage de sulfure de Strontium est inférieur ou égal à 4% du poids du mélange.

5 Dans un mode de réalisation avantageux le procédé est caractérisé en ce que le pourcentage de bisulfure de Molybdène est inférieur ou égal à 0,3% du poids du mélange.

Egalement avantageusement on élimine les particules de fer de façon magnétique pour que le  
10 taux du fer du mélange soit inférieur à 0,04%.

Encore avantageusement le mélange est exempt de soufre (inférieur à 0,01% et/ou à l'état de trace).

Dans un autre mode de réalisation avantageux on contrôle la nuance de la teinte du verre en modifiant  
15 les paramètres d'oxydoréduction à l'intérieur du four de chauffe par ajustement de la quantité d'un réducteur à base de poudre métallique jusqu'à hauteur de 0,3% en poids du mélange.

L'invention propose également une ampoule en verre  
20 ambré pour un système d'éclairage, par exemple domestique et de décoration, obtenue à partir d'un tube ou d'une ébauche et d'un procédé tels que décrits ci-avant, ou encore pour utilisation comme clignotant ou comme moyens de signalisation  
25 d'automobiles.

L'ébauche formée à partir d'une goutte de verre dès la sortie du four, et dont la teinte ambrée rentre dans les normes de couleurs requises est ainsi obtenue de façon définitive sans traitement thermique  
30 ou tout autre opération complémentaires nécessaires pour figer la teinte connue dans le cadre des procédés de l'art antérieur.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit de modes de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs.

La description se réfère aux dessins qui  
5 l'accompagnent dans lesquels :

- La figure 1 est une vue latérale d'une ampoule réalisée avec un verre fabriqué selon l'invention.

- Les figures 1A à 1C sont des vues latérales d'ébauches en verre pour différentes formes  
10 d'ampoules selon l'invention.

- La figure 2 donne le diagramme montrant l'espace colorimétrique normalisé dans lequel se placent de façon fiable et stable les colorations des ampoules selon l'invention.

15 - La figure 3 est une vue en perspective schématique d'un dispositif mettant en œuvre un mode de réalisation du procédé selon l'invention.

- La figure 4 est une vue schématique montrant les étapes de formation par soufflage des ébauches avec  
20 le dispositif de la figure 3.

La figure 1 montre une ampoule 1, comprenant une ébauche de verre 2, en forme de fuseau, à base de verre du type  $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-RO}$  où  $\text{R}_2$  est un élément alcalin et RO un élément alcalino-terreux.

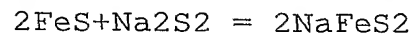
25 L'ébauche est de couleur orange. Elle est obtenue à partir d'un mélange vitrifiable formé avec de la silice traitée et comprend par exemple 4% de sulfure de strontium ( $\text{SrS}$ ), 0,25% de bisulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) et 0,2% d'aluminium en poudre (Al) avec un  
30 taux de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) inférieur à 0,04%.

L'ampoule 1 comprend de façon connue en elle-même un culot 3 de connexion avec un système d'alimentation électrique, et un filament 4.

On sait qu'en présence de sulfure dans des conditions de fusion, celui-ci forme des polysulfures qui, avec les oxydes de fer présents dans le mélange, développent une teinte allant des marrons clairs aux  
5 bruns en fonction de l'équilibre ionique des arrangements des ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{S}^{2-4}$ .

En tenant compte de ce constat, on va utiliser dans le mélange selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici, des  
10 matières sélectionnées pour leur faible teneur en fer et/ou que l'on va épurer de leurs particules métalliques, par exemple par passage au travers de grilles magnétiques, pour obtenir les teintes de verre ambré recherchées.

15 On a également observé que la formation de sulfo ferrites alcalins selon la réaction :



exerçait une influence difficilement maîtrisable sur la teinte, qui a ainsi tendance à devenir marron.

20 En utilisant des sulfures, on favorise cependant l'équilibre ce qui permet de mieux s'approcher de la teinte ambrée recherchée.

Dans le mode de réalisation plus particulièrement décrit, cet équilibre est encore renforcé par la  
25 présence de réducteur tel que l'aluminium en poudre, une forte oxydation conduisant toujours à une dérive progressive de la couleur vers les marrons.

Quant au Molybdène de solubilité réduite dans le verre (<1%), l'homme du métier sait qu'un surdosage  
30 peut s'assimiler à hautes températures à une solution en sursaturation qui va cristalliser lors du refroidissement ou d'un maintien à basse température,

la présence de fer accentuant le phénomène jusqu'à créer du « verre aventurine ».

En fait, il a été observé par l'inventeur que la présence conjointe d'éléments sulfure et molybdène  
5 avec un faible taux de fer, et selon les propositions induites par le mélange décrit ci-avant, permettait de façon inattendue le développement d'une teinte allant du jaune au rouge orangé en passant par des orangés, teinte dont les coordonnées chromatiques  
10 s'inscrivaient de façon répétitive dans les normes internationales actuellement en vigueur en signalisation, pour des températures de fonctionnement correspondant aux fourchettes classiques de fusion.

15 Ainsi les courbes de transmission réalisées sur des séries d'échantillons obtenus avec le procédé selon l'invention, à partir de mesures effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-VIS-NIR lambda 19 Perkins Elmer, démontrent une excellente absorption dans les  
20 ultra-violets ainsi que dans le domaine visible jusqu'à 500 nanomètres.

En d'autres termes la totalité des bleus et une partie des verts se trouvent absorbés, seuls les jaunes et rouges étant transmis.

25 Bien que l'augmentation brutale de la transmission aux environs de 550nm soit moins marquée, le résultat obtenu est donc très proche de celui obtenu avec les verres à base de CdS, la coloration étant de type anionique, où l'équilibre de  $S^{2-}$  et  $S_2^{2-}$  est  
30 déterminant.

En fait on note ainsi qu'une partie des sulfures et polysulfures présents favorisent des liaisons complexes avec le molybdène en faible quantité, pour

former de nouveaux composés tels que des sulfomolybdates et thiomolybdates sans doute responsables de l'apparition de la couleur ambre recherchée.

5 Enfin, en jouant sur le rapport MoO<sub>3</sub>/SO<sub>3</sub> par le biais du jeu sur le rapport MoS<sub>2</sub>/SrS du mélange, on observe qu'on détermine la nuance de la teinte désirée.

Lorsque ce rapport augmente, la dérive se fait  
10 vers les orangés. Lorsque celui-ci diminue, la dérive se fait vers les jaunes, ledit rapport variant entre de l'ordre de 0,010 et de l'ordre de 0,04.

Ainsi, avec l'invention l'utilisation du mélange vitrifiable décrit ci-avant, accompagné de la  
15 maîtrise des paramètres de fusion (température et temps de séjour dans le four) connue en elle-même, et une oxydo-réduction du bain de verre optimisée grâce aux proportions adaptées, permet la fabrication d'ébauches en direct dans la teinte désirée sans  
20 traitement thermique supplémentaire.

On a représenté sur les figures 1A, 1B et 1C d'autres modes de réalisation d'ébauches de verre 5, 6 et 7 obtenue par soufflage d'une goutte de verre teinté dans la masse selon l'invention, l'ébauche 1C  
25 étant prévue par exemple pour clignotant d'automobile.

L'épaisseur  $e$ ,  $e'$ ,  $e''$  de la paraison 8, 9, 10, des ébauches pour ampoule dans leur partie éclairante est de l'ordre de  $4/10^{\circ}$  de mm. Elle est fonction du  
30 poids du verre et de sa viscosité, avec une dispersion pouvant aller jusqu'à de l'ordre de  $2/10^{\circ}$  de mm, les caractéristiques ci-dessus étant également applicables à l'ampoule de la figure 1.

Dans l'art antérieur il était difficile voire impossible de donner systématiquement une teinte précise à épaisseur de paraison égale, ce qui entraînait éventuellement des teintes en dehors de la  
5 norme de couleur recherchée en fonction de la variation de couleurs incontrôlable, oscillant autour de la moyenne.

Avec l'invention, la dispersion n'étant plus due qu'à la différence d'épaisseur à peu près contrôlable  
10 mécaniquement, les teintes sont maintenant toujours dans la fourchette acceptable.

On a représenté sur la figure 2 le diagramme 11 de chromaticité montrant les caractéristiques de couleur de verres dans le triangle de couleur ambre ou orange  
15 des verres selon l'invention selon la Norme ECE « Economic commission of Europe » (référéncée 12) et selon la norme SAE « Society of automotive engineers » (référéncée 13). Les limites pour la couleur ambre dans ces normes peuvent être traduites  
20 par des quadrilatères élargies sur le diagramme, la norme ECE 12 étant incluse dans le quadrilatère le plus large de la norme SAE 13, vers la zone de plus haute pureté de la couleur.

Les cercles 14, les étoiles 15 et les triangles  
25 16, 17 correspondent aux compositions de verres suivantes comprenant par exemple

SiO<sub>2</sub> 68% (Pondéral)  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,65%  
Na<sub>2</sub>O 9,10%  
30 K<sub>2</sub>O 8,10%  
LiO<sub>2</sub> 1%  
CaO 2,5%  
BaO 2,5%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,8%

SrO 5%

dans lesquels on fait varier les composants MoS<sub>2</sub> et SrS, pour que le rapport MoS<sub>2</sub> / SrS soit de 0,017  
5 pour les cercles 18, à 0,038 pour les étoiles 15 en passant par le rapport de 0,03 pour les triangles 17.

Les comparatifs avec les normes se font visuellement, des mesures colorimétriques étant menées à l'aide d'une sphère d'intégration et d'un  
10 colorimètre fabriqué par la société japonaise MINOLTA sous la référence Chroma-meter CL100 relié à un calculateur de type connu, par exemple un calculateur de la société MINOLTA connu sous la référence DP100 pour avoir des valeurs globales de couleur.

15 Des mesures sur des zones plus précises sont ensuite réalisées à l'aide d'un colorimètre de marque THOMA sous la référence TF6-120.

Dans les deux cas, l'illuminant est normalisé de type "A", dont la température de couleur proximale  
20 est de 2856°K. Cet illuminant est relié à une alimentation stabilisée dont la tension est ajustée à 13,5V.

Les mesures se font sur deux points x et y selon le référentiel CIE 1931 (Commission internationale de  
25 l'éclairage). Elles permettent de définir la saturation, la longueur d'onde dominante ainsi que la position de la couleur de l'échantillon sur le diagramme de chromaticité mais surtout la position par rapport aux deux normes existantes définissant la  
30 teinte ambre destinée à la signalisation.

Sur cet espace de couleur, sont donc positionnées les figures géométriques (étoiles 15, triangles 17, ...) représentatives de quelques nuances de teinte que

le rapport bisulfure de molybdène/sulfure de strontium permet d'atteindre.

L'augmentation de ce rapport, démontre la capacité de production d'une multitudes de nuances différentes  
5 allant du verre jaune (croix cerclées 18) de coordonnées chromatiques moyennes :  $x = 0,525$ ,  $y = 0,448$ , vers des oranges dont les coordonnées se situent à l'intérieur de la norme SAE (triangles 17) jusqu'à des rouges orangées à l'intérieur des normes  
10 ECE et SAE de coordonnées chromatiques moyennes :  $x = 0,584$ ,  $y = 0,412$  (cercles 14), en passant par des jaunes orangés. Les étoiles 15 représentent les mesures de couleur effectuées sur des lampes finies par un laboratoire de contrôle. Coordonnées moyennes:  
15  $X = 0,579$ ,  $y = 0,416$ .

On a donné ci-après quelques compositions de verre obtenues avec les mélanges selon l'invention.

EXEMPLE 1 :

La base du verre est de type silico-sodo-calcique,  
20 les constituants principaux étant les suivants :  
    SiO<sub>2</sub> 65-72% (Pourcentages en masse pondérale)  
    B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5-3%  
    Na<sub>2</sub>O 5-15%  
    K<sub>2</sub>O 5-15%  
25     LiO<sub>2</sub> 0.2-2%  
    CaO 1-5%  
    MgO 0,2-2%  
    SrO 2-7%  
    BaO 0,5-4%  
30     Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5-3%  
    MoO<sub>3</sub> 0,05-0,5%  
    SO<sub>3</sub> 0,1-0,7%



Des éléments comme les oxydes de fer, de titane, de magnésium et de zirconium  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  ... sont présents en faibles quantités (impuretés non ajoutées volontairement).

5 Sur cette base, les propriétés physiques moyennes du verre obtenu sont les suivantes, la terminologie anglosaxonne en général en vigueur pour désigner ces paramètres étant conservée :

Point de fusion (« Melting point ») : ( $\log \eta = 2$ )  
10 1360°

Point de prélèvement (« Gob point ») : ( $\log \eta = 3$ )  
1110°

Point de ramolissement (« Softening point ») :  
(Littleton  $\log \eta = 7,6$ ) 675°

15 Point de recuit (« Annealing point ») : ( $\log \eta = 13$ ) 515°

$T_g$  ( $\log \eta = 13,3$ ) : 500°

Point de trempe (« Strain point ») : ( $\log \eta = 14,5$ ) 460°

20  $\Delta l_{20/300^\circ} = 93,10^{-7}$

#### EXEMPLE 2 :

Cette base peut avantageusement être adaptée au verre sodo-calciue couramment présent dans l'industrie de la lampe d'éclairage avec un coût  
25 moindre, ce qui donne les proportions suivantes :

$\text{SiO}_2$  68-72% Pondéral

$\text{Na}_2\text{O}$  12-16%

$\text{K}_2\text{O}$  0,5-1,5%

$\text{LiO}_2$  0.2-1%

30  $\text{CaO}$  6-9%

$\text{MgO}$  0,2-2%

$\text{BaO}$  0,5-2%

$\text{SrO}$  2-7%

BaO 0,5-4%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-3%

MoO<sub>3</sub> 0,05-0,5%

SO<sub>3</sub> 0,1-0,7%

5 Des éléments comme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ... sont également présents en faibles quantités (impuretés).

Les caractéristiques physiques moyennes du verre sont alors les suivantes :

Point de fusion (« Melting point ») : (log  $\eta$  = 2)  
10 1390°

Point de prélèvement (« Gob point ») : (log  $\eta$  = 3)  
1140°

Point de ramolissement (« Softening point ») :  
(log  $\eta$  = 4) 975°

15 Point de recuit (« Annealing point ») : (log  $\eta$  = 7,6) 695°

Tg (log  $\eta$  = 13) : 530°

Point de trempe (« Strain point ») : (log  $\eta$  = 13,3) 503°

20  $\Delta l$  de 20 à 300° =  $10^{-7}$ ° C<sup>-1</sup>=93

Elles peuvent être utilisées pour le montage de lampes destinées à la signalisation dans l'automobile.

Les ébauches ainsi fournies dans des nuances de  
25 teinte adaptée peuvent également être utilisées pour le montage de lampes d'éclairage domestiques et/ou de décoration avec une grande diversité de formes et de teintes réalisables.

Ainsi les verres produits peuvent remplacer  
30 avantageusement les ampoules fantaisies destinées à la décoration et revêtues d'un vernis ambre comme par exemple montrés sur les figures 1, 1A et 1B.

On va maintenant décrire en référence aux figures 3 et 4 les procédés de fabrication d'ébauches en continu selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici.

5 La figure 3 montre un dispositif 20 permettant de mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

Il comporte le four de fusion du verre 21, un canal 22 de remplissage de verre en fusion à partir du four, un distributeur 23 alimentant le carrousel  
10 24 de formation des ébauches qui sera plus particulièrement décrit en référence à la figure 4, des moyens de régulation et de contrôle par automate 25 d'alimentation en air comprimé 26, d'alimentation en air de refroidissement 27 et de régulation et de  
15 distribution de l'air soufflé 28.

Celui-ci comporte notamment un compresseur et des moyens de stabilisation de la pression exercée lors du soufflage par une chaîne de contrôle de procédé avec automate

20 Le carrousel alimente ensuite en ébauches formées 29, un convoyeur à bandes 30 qui traverse en continu un tunnel de refroidissement dont le but est de maintenir la température des ébauches à environ 550° durant par exemple 1 à 2mn de façon à libérer le  
25 verre de ses tensions mécaniques internes créées lors du refroidissement brutal (1200° à 580°) sur la machine durant le moulage puis de refroidir ces ébauches lentement (de l'ordre de 20 mn) jusqu'à la température ambiante, cette opération n'influençant  
30 aucunement la couleur.

Des moyens de contrôle 32 (automate) permettent la bonne opération du tapis convoyeur, les ébauches obtenues en continu à une cadence par exemple de 90

la minute et à leur couleur définitive étant ensuite refroidies dans un tunnel 31 pendant de l'ordre de 20 minutes pour passer de 500°C/600°C à 40°C. Elles sont récupérées à la sortie du tunnel en 33 pour être  
5 stockées en 34.

La figure 4 est une vue de dessus schématique du carrousel 24 décrit ci-avant et qui permet la formation des ébauches en continu par soufflage.

On a représenté référencé de 41 à 69 les  
10 différentes étapes/postes de formation de l'ébauche mettant en œuvre ce carrousel pour la fabrication par soufflage selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici.

Après préparation du mélange dans les proportions  
15 déterminées, on l'introduit par batch successif dans le four pour alimenter le bain de verre en fusion. La pâte de verre est ainsi portée de façon connue à la température de 1300°C à 1500°C, où elle se maintient pendant un temps déterminé de fusion de façon à la  
20 portée de l'homme du métier.

La pâte en fusion s'écoule lentement vers le carrousel, pour être prélevée à une température de l'ordre de 1150°C à partir d'une cuvette, la formation de l'ébauche étant ensuite effectuée en  
25 fonction des étapes suivantes.

41. Préparation du verre. (Température cuvette)
42. Formation de la goutte. (Feeder plongeur)
43. Coupe de la goutte. (Ciseaux)
44. Position de la goutte sur le marbre.
- 30 45 Pressage de la goutte en forme de pastille.
- 46 Transfert et dépôt sur la table.
47. Refroidissement localisé de la pastille.
48. Refroidissement d'allongement.

49. Pulvérisation à l'eau des 1/2 moules garnis.
50. Début de rotation des tables.
51. Elimination des excès d'eau dans les moules.
52. Auto-formation de la paraison.
- 5 53. Descente de la buse formation de la bague.
54. 1<sup>er</sup> soufflage dans la paraison.
55. Soufflage sur l'extérieur des paraïsons.
56. 2<sup>ème</sup> soufflage dans la paraison.
57. Fermeture des moules.
- 10 58. 1<sup>er</sup> soufflage de remplissage.
59. 2<sup>ème</sup> soufflage de finition.
60. Remontée de la buse.
61. Ouverture du moule.
62. Chalumeau de réchauffage.
- 15 63. Arrêt de rotation de la table.
64. Séparation de la bagué dans l'ébauche.
65. Ejection de l'ébauche.
66. Ejection de la bague, arrosage des tables.
67. Refroidissement à l'air des tables.
- 20 68. Convoyage des objets à l'arche de refroidissement.
69. Entrée dans l'arche de refroidissement pour évacuation des contraintes thermiques uniquement.
- 25 Les étapes 41 à 69 durent de l'ordre de 30 secondes à 2 minutes en fonction de la vitesse de rotation séquentielle du carrousel.

Comme il va de soi et comme il résulte également de ce qui précède, la présente invention n'est pas  
30 limitée aux modes de réalisation plus particulièrement décrits. Elle en embrasse au contraire toutes les variantes et notamment celles où

ce sont des tubes et non des ébauches qui sont ainsi réalisés.

Dans le cas des procédés de fabrication de tubes plusieurs systèmes connus sont applicables, connus  
5 sous les dénominations Système Danner et Système Vello.

Plus précisément il existe quatre modes de fabrication industrielle des tubes en verre, dont ces deux modes représentent plus de 90% de la production  
10 totale.

Avec le Système Danner, le verre fondu, à la bonne viscosité s'écoule en filet par l'intermédiaire d'une petite goulotte (bec verseur) sur un mandrin creux, généralement en réfractaire.

15 Ce mandrin est incliné vers le bas selon un angle d'environ 30°.

Le mandrin possède quant-à-lui une longueur d'environ 1m à 1,5m et un diamètre dépendant des fabrications de 15 à 30cm. Le mandrin est animé d'un  
20 mouvement de rotation lente permettant au verre lors de son écoulement de s'enrouler sur ce tube réfractaire en une épaisseur régulière.

Le tirage se fait à partir de l'extrémité du mandrin dans lequel on souffle de l'air à basse  
25 pression permettant la formation d'un tube de verre dont le diamètre et les épaisseurs sont liés : à la viscosité du verre, au type de mandrin, à la quantité d'air insufflée mais surtout à la vitesse d'étirage.

Dans ses premiers mètres d'étirage, le tube encore  
30 rouge est maintenu dans un caisson isotherme afin d'éviter les chocs thermiques puis subit un refroidissement contrôlé. Dès que la température et la viscosité le permettent, le tube vient reposer sur

des molettes pour permettre son guidage durant le refroidissement.

Le tube est ainsi étiré sur des distances de 30 à 100 m durant lesquelles il subit des contrôles en continu de diamètre (laser) qui régulent la vitesse  
5 du système d'étirage avant d'être découpé à la dimension par chocs thermiques généralement puis éventuellement rebrûlé aux extrémités avant conditionnement.

10 Le système Vello permet quant-à-lui une meilleure maîtrise ainsi qu'une qualité supérieure dans la stabilité des épaisseurs. De plus l'absence de mandrin réduit les temps de non production liés à son changement (usure et casse fréquentes) ainsi que les  
15 problèmes « d'amorçage » de la ligne.

Ce système comprend une cuvette traditionnelle en sortie de four munie d'un orifice calibré (rondelle) se situant à grande hauteur par rapport au sol.

Un tube muni d'un cône dont la base vient limiter  
20 le passage de la rondelle orifice. De l'air est également insufflé pour permettre la formation d'un tube (la fabrication des baguettes se fait sans air mais les principes sont identiques). Suivant ce principe, le verre s'écoule naturellement par gravité  
25 d'une part aidé par la force conditionnée par la vitesse d'étirage en formant une courbe très ample.

La suite est identique au premier procédé.

Les deux procédés (Danner & Vello) ci-dessus décrits sont alimentés en verre par des fours à  
30 bassin dont la conception et la technologie sont identiques à celui décrit ci-avant sauf dans la partie terminale. La tirée journalière de tubes selon

l'invention va ainsi être comprise entre environ 5t/24h à plusieurs dizaines de tonnes/ 24h.

Pour l'application plus particulièrement décrite selon l'invention, c'est-à-dire la production de tubes ambre en vue de leur transformation dans des formes telles que l'ampoule destinée à l'éclairage, les diamètres peuvent varier de 5 à 40 mm.

De manière préférentielle et en vue d'une utilisation principale destinée à l'éclairage de signalisation la section des tubes sera comprise entre 5 mm et 20 mm.

Indépendamment du coefficient de dilatation qui restera fixe et adapté au soudage à d'autres verres (pied de filament) sans création de tensions pouvant induire des ruptures, les caractéristiques physico-chimiques seront adaptables aux modes de formage ainsi qu'aux types de fusion. Particulièrement en ce qui concerne la viscosité que l'on pourra modifier, dans une certaine mesure, en fonction des conditions requises par l'étirage du tube, sa transformation en lampe ou encore de son montage en ampoule par scellement sur des machines automatisées.

Ainsi, l'intervalle de températures durant lequel on peut façonner à chaud le verre, encore appelé palier de travail, pourra être allongé ou raccourci dans les domaines de viscosité de  $\eta = 3$  dPa s à  $\eta = 7,6$  dPa s pour ce qui concerne l'étirage ou dans le domaine de viscosités  $\eta = 6$  dPa s à  $\eta = 9$  dPa s pour le travail de transformation et de scellement.

Les ajustements se faisant sur les produits chimiques du mélange enfourné par transfert et remplacement d'une fraction d'un produit par un autre



en pourcentage de leur masse molaire selon les proportions telles que décrites ci-avant.

En résumé, la fabrication des tubes avec l'invention permet d'obtenir des tubes de verre ambré  
5 dénué de matériaux toxiques assujettis à réglementations et/ou dangereux pour l'environnement tel que le plomb, le cadmium, le sélénium ou le chrome. Elle permet de conserver la particularité selon laquelle le verre obtenu présente une couleur  
10 réalisée directement sans opération intermédiaire ou supplémentaire de remontée durable en température, ladite couleur s'inscrivant dans le cadre des normes internationales de la signalisation en vigueur, étant stable dans le temps et invariable tant lors du  
15 réchauffage du tube pour transformation que lors du formage en ampoule et du scellement final.

REVENDICATIONS

1. Mélange vitrifiable à base d'une composition silico-sodo-calciqque pour obtention d'un verre ambré  
5 teinté dans la masse, caractérisé en ce que ledit mélange comprend pour 100% en poids de mélange, de 0,01% à 1% en poids de bisulfure de Molybdène et de 0,01% à 7% en poids de sulfure de Strontium.
2. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en  
10 ce que le % de sulfure de Strontium est inférieur ou égal à 4% du poids du mélange.
3. Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le % de bisulfure de Molybdène est inférieur ou égal à  
15 0,3% du poids de la composition.
4. Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux de fer du mélange est inférieur à 0,04%.
5. Mélange selon l'une quelconque des  
20 revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange est dénué de Soufre.
6. Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange comporte jusqu'à 0,2% d'aluminium en poudre.
- 25 7. Verre ambré caractérisé en ce qu'il est obtenu par la fusion d'un mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes.
8. Verre ambré teinté dans la masse obtenu à partir d'un mélange, ledit verre comprenant pour 100% en  
30 poids de verre fondu
- SiO<sub>2</sub> 65-72%  
    B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5-3%  
    Na<sub>2</sub>O 5-15%

K<sub>2</sub>O 5-15%

Li<sub>2</sub>O 0.2-2%

CaO 1-5%

BaO 0,5-4%

5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5-3%

MoO<sub>3</sub> 0,05-0,5%

SO<sub>3</sub> 0,1-0,7%

SrO 2-7%

10 le Mo<sub>3</sub> et le SO<sub>3</sub> étant obtenus à partir du disulfure de Molybdène MoS<sub>2</sub> et du sulfure de Strontium SrS tels que le rapport MoS<sub>2</sub>/SrS dans le mélange soit compris entre 0,015 et 0,04.

9. Verre ambré selon la revendication 8, caractérisé en ce que le rapport MoS<sub>2</sub>/SrS est compris  
15 entre 0,015 et 0,025.

10. Verre ambré selon la revendication 9, caractérisé en ce que le mélange est dénué de Soufre.

11. Procédé de fabrication d'un tube ou d'une ébauche (2, 5, 6, 7, 29) en verre ambré à partir d'un  
20 mélange à base d'une composition silico-sodo-calcique, caractérisé en ce que on réalise le mélange en additionnant à la composition comprenant entre 65 et 72% de SiO<sub>2</sub> et entre 5 et 15% de Na<sub>2</sub>O, pour 100% en poids de mélange, de 0,01% à 1% en poids de  
25 bisulfure de Molybdène et de 0,01% à 7% en poids de sulfure de Strontium, puis on élabore le verre à partir dudit mélange dans un four de façon connue en elle même, et on forme directement le tube ou l'ébauche dans sa couleur définitive sans traitement  
30 thermique complémentaire autre que le refroidissement contrôlé pour éliminer les contraintes thermiques.

12. Procédé de fabrication d'une ébauche selon la revendication 11, caractérisé en ce que le % de

sulfure de Strontium est inférieur ou égal à 4% du poids du mélange.

13. Procédé de fabrication d'une ébauche selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que le % de bisulfure de Molybdène est inférieur ou égal à 0,3% du poids du mélange.

14. Procédé de fabrication d'une ébauche selon l'une quelconques des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que on élimine les particules de fer de façon magnétique pour que le taux de fer du mélange soit inférieur à 0,04%.

15. Procédé de fabrication d'une ébauche selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que le mélange est dénué de Soufre.

16. Procédé de fabrication d'une ébauche selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que on contrôle la nuance de la teinte du verre en modifiant les paramètres d'oxydoréduction à l'intérieur du four de chauffe par ajustement de la quantité d'un réducteur à base de poudre métallique jusqu'à hauteur de 0,3% en poids du mélange.

17. Ampoule en verre ambré pour système d'éclairage obtenue à partir d'une ébauche ou d'un tube produit avec le procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, pour utilisation comme clignotant ou moyen de signalisation d'automobiles.

1/4

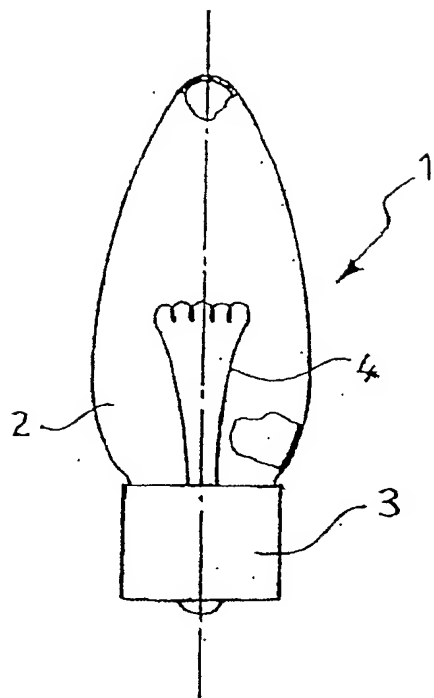


FIG. 1

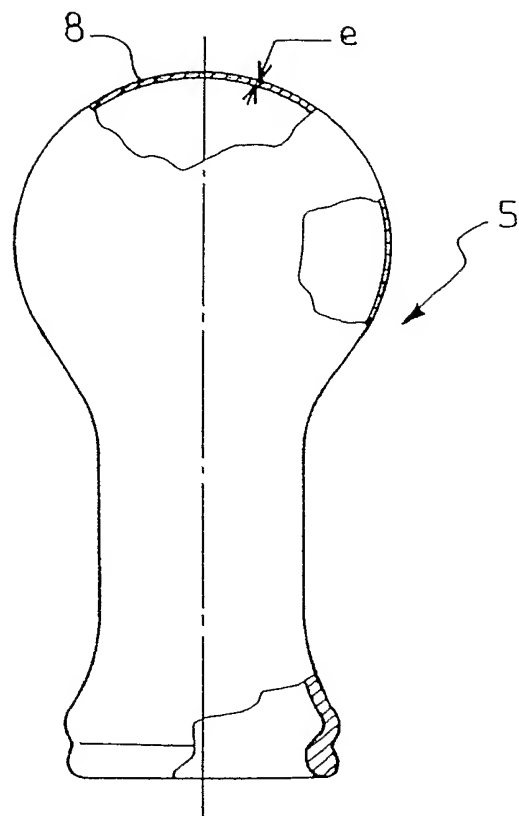


FIG. 1A

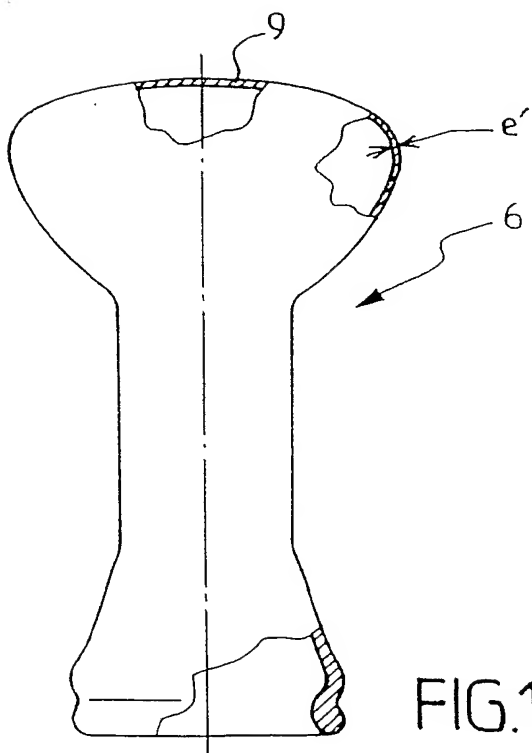


FIG. 1B

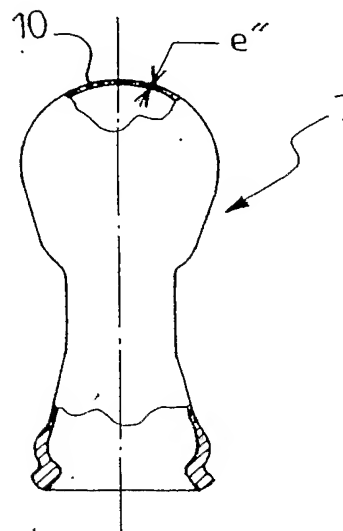


FIG. 1C

2/4

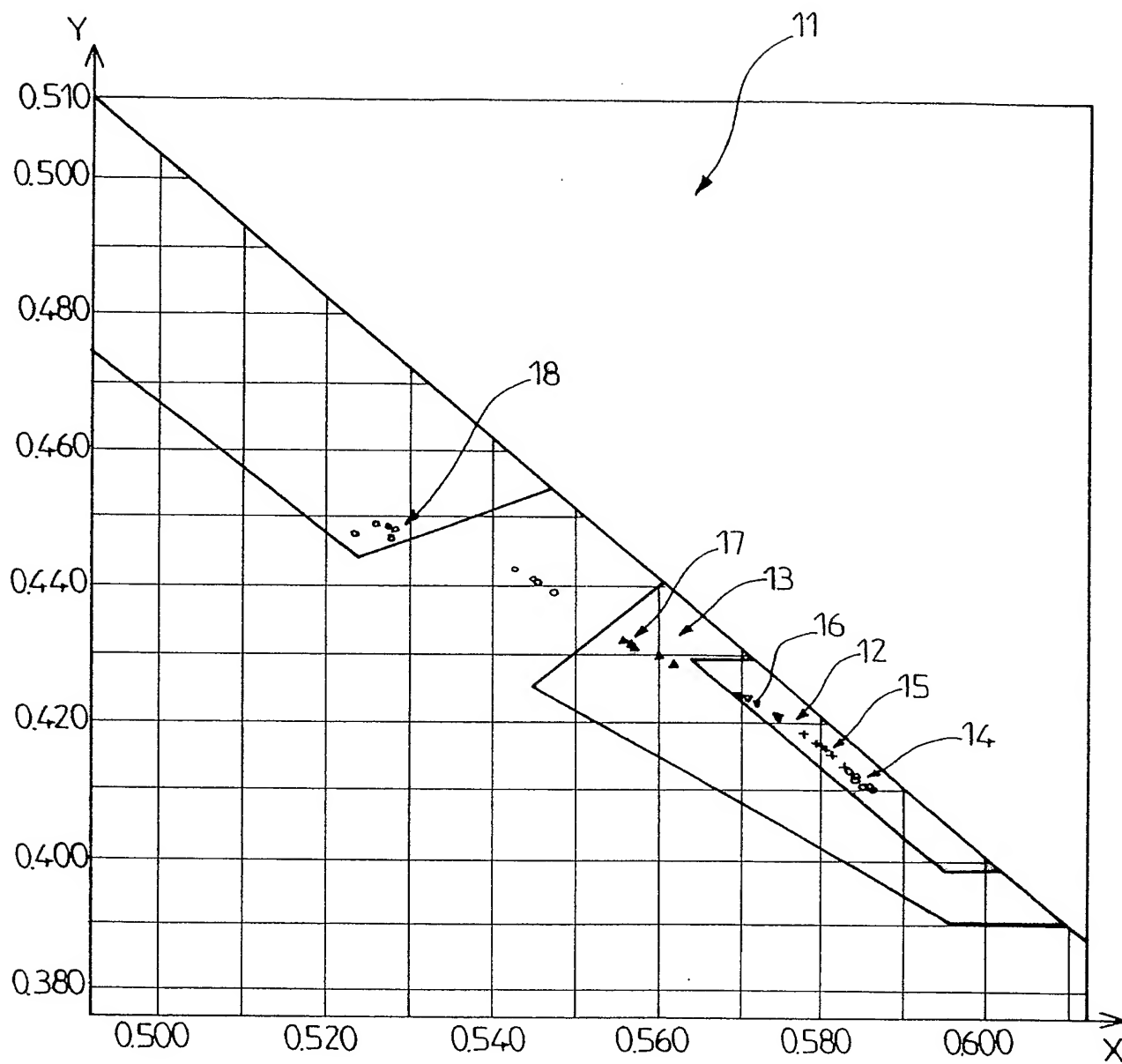


FIG. 2

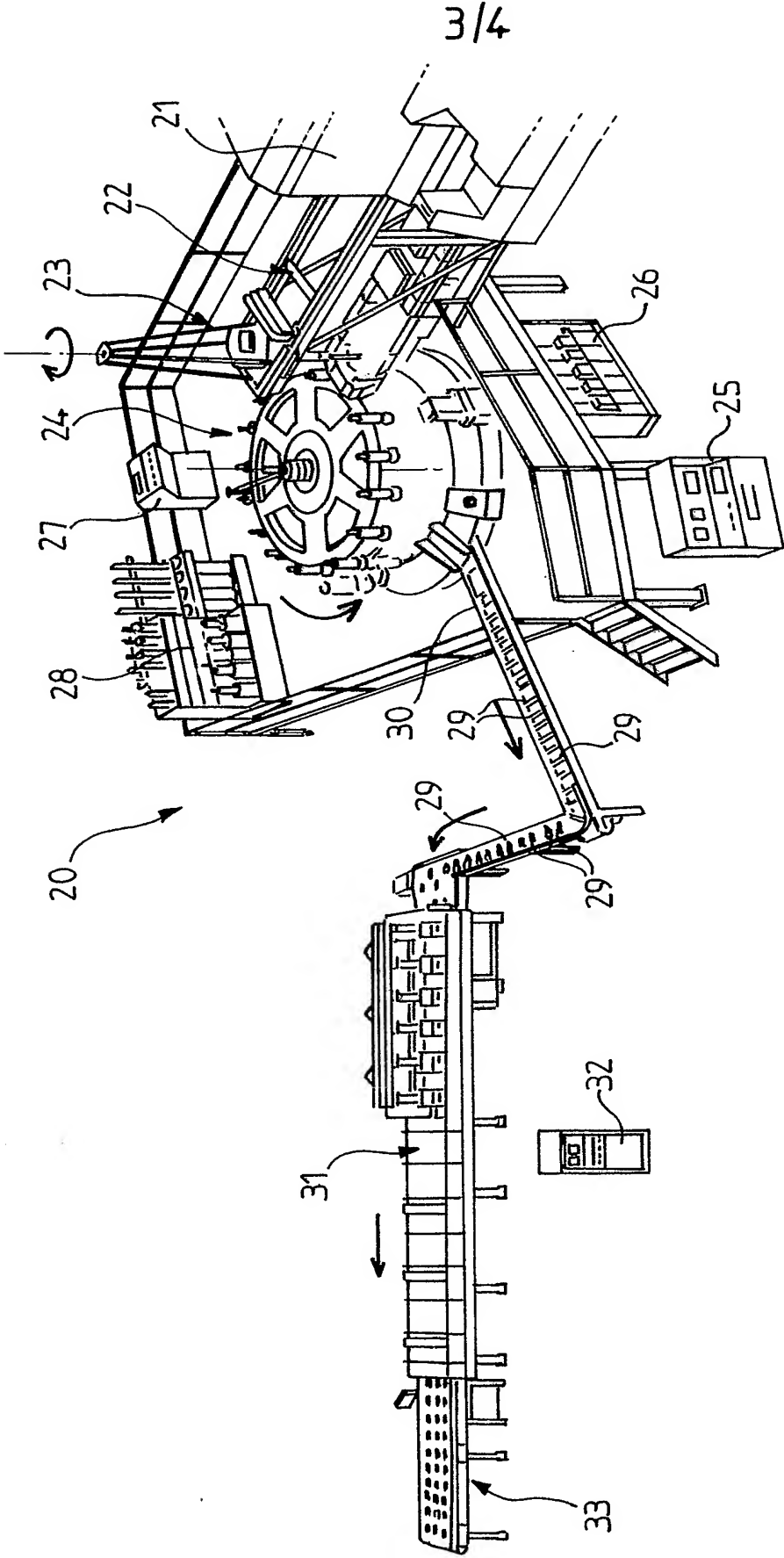


FIG. 3

4/4

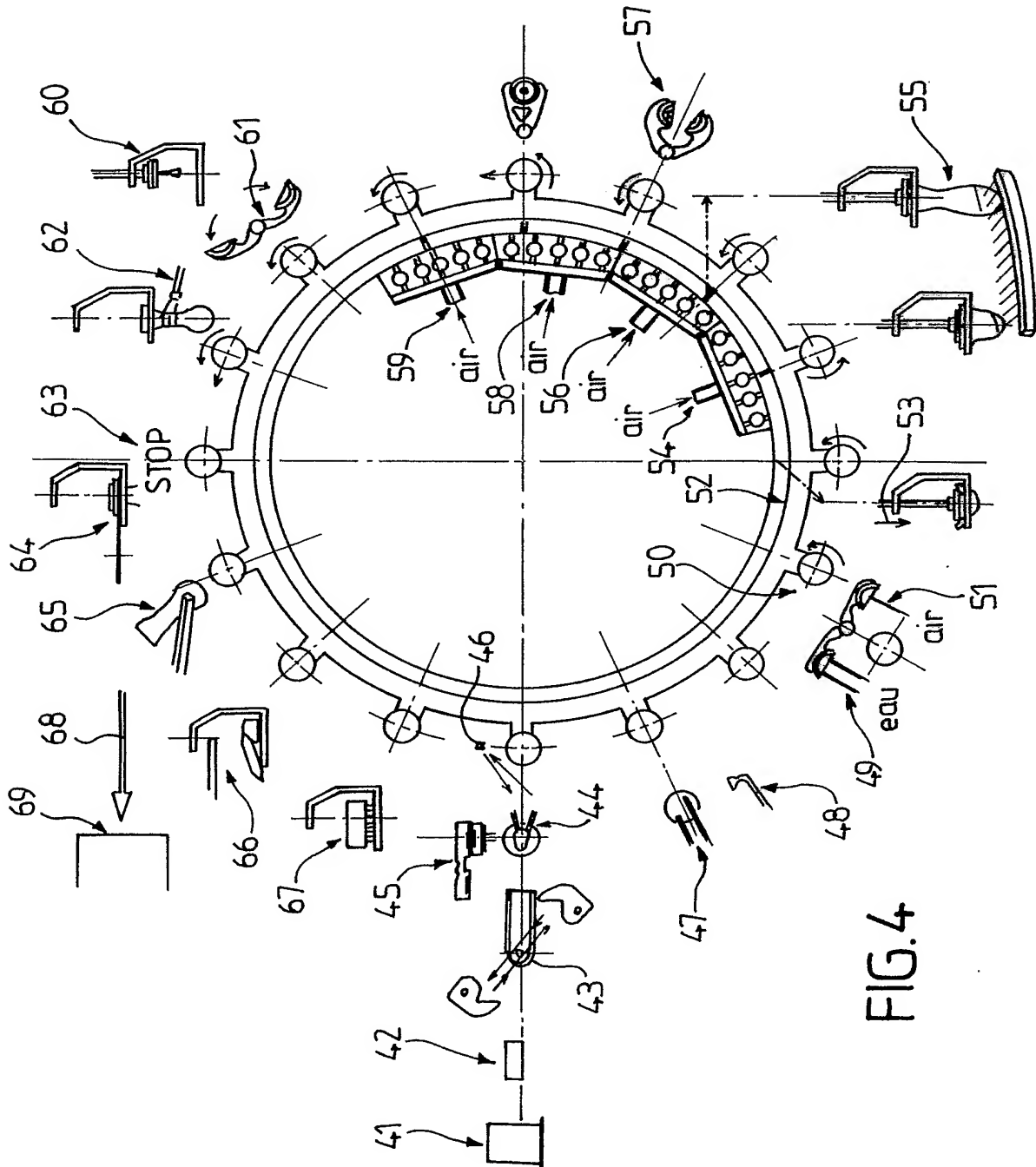


FIG. 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/003386

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C1/02 C03C1/00 C03B9/14 H01K1/28 C03C1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C C03B H01K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 193 226 B (MAEDA KOGYO CO LTD ; NIPPON ELECTRIC GLASS CO (JP)) 2 July 2003 (2003-07-02)	1-15,17
Y	abstract paragraph '0018! - paragraph '0020! paragraph '0027! examples 1,2,4-10,13,14 paragraph '0036!	16
Y	US 2002/117950 A1 (VAN DE VELDE CORNELIS JACOB ET AL) 29 August 2002 (2002-08-29) abstract figure 2 paragraph '0025! table 2 paragraph '0033! - paragraph '0034! paragraph '0038! paragraph '0043! - paragraph '0044!	16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2005

Date of mailing of the international search report

31/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003386

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1193226	B	03-04-2002	JP	2002104840 A	10-04-2002
			DE	60100425 D1	07-08-2003
			DE	60100425 T2	19-05-2004
			EP	1193226 A1	03-04-2002
			US	2002042338 A1	11-04-2002
<hr/>					
US 2002117950	A1	29-08-2002	CN	1396891 A	12-02-2003
			WO	0246116 A1	13-06-2002
			EP	1345861 A1	24-09-2003
			JP	2004515436 T	27-05-2004
<hr/>					

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De  de Internationale No  
PCT/FR2004/003386

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    C03C1/02    C03C1/00    C03B9/14    H01K1/28    C03C1/10		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    C03C    C03B    H01K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 193 226 B (MAEDA KOGYO CO LTD ; NIPPON ELECTRIC GLASS CO (JP)) 2 juillet 2003 (2003-07-02)	1-15,17
Y	abrégé alinéa '0018! - alinéa '0020! alinéa '0027! exemples 1,2,4-10,13,14 alinéa '0036!	16
Y	----- US 2002/117950 A1 (VAN DE VELDE CORNELIS JACOB ET AL) 29 août 2002 (2002-08-29) abrégé figure 2 alinéa '0025! tableau 2 alinéa '0033! - alinéa '0034! alinéa '0038! alinéa '0043! - alinéa '0044! -----	16
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>		
° Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
23 mai 2005	31/05/2005	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Picard, S	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003386

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1193226	B	03-04-2002	JP 2002104840 A	10-04-2002
			DE 60100425 D1	07-08-2003
			DE 60100425 T2	19-05-2004
			EP 1193226 A1	03-04-2002
			US 2002042338 A1	11-04-2002
<hr/>				
US 2002117950	A1	29-08-2002	CN 1396891 A	12-02-2003
			WO 0246116 A1	13-06-2002
			EP 1345861 A1	24-09-2003
			JP 2004515436 T	27-05-2004
<hr/>				